

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
10. NOVEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 855 242

KLASSE 12g GRUPPE 201

H 6835 IV b / 12 g

---

James Herbert Shapleigh, Wilmington, Del. (V. St. A.)  
ist als Erfinder genannt worden

---

Hercules Powder Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Ofen zur Behandlung strömender Reaktionsteilnehmer

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 30. November 1950 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 31. Januar 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. September 1952

Die Priorität der Anmeldung in den V. St. v. Amerika vom 2. Dezember 1949

ist in Anspruch genommen

---

Zur Zeit werden Röhrenöfen viel für katalytische von strömenden, insbesondere flüssigen Reaktionsteilnehmern und insbesondere auf einen Reaktionsofen vom Röhrentyp, in welchem strömende Reaktionsteilnehmer in sicherer und wirksamer Weise unter den Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur behandelt werden können.

Zur Zeit werden Röhrenöfen viel für katalytische und nichtkatalytische Behandlung von strömenden Reaktionsteilnehmern und insbesondere für die Behandlung von strömenden Kohlenwasserstoffen benutzt. Um die verschiedenen Reaktionen in den Reaktionsrohren dieser Röhrenöfen zu fördern, sind oft Temperaturen in der Höhe von 800 bis 1100° erforderlich. Um die Möglichkeit des Reißens oder Platzens der Rohre in der Heizkammer auf das geringste Maß zu bringen, hat die Technik es bis-

her im allgemeinen für notwendig gefunden, im wesentlichen bei atmosphärischem Druck zu arbeiten, d. h. im Bereich von etwa 0 bis 1 kg/cm<sup>2</sup> Druck im heißesten Teil des Rohres. Nach längerer Verwendung der Reaktionsrohre der Röhrenöfen wurde gefunden, daß sie sogar bei solch niedrigen Drücken unter der Einwirkung solcher Faktoren, wie Form- und Verlegungsbeanspruchungen, Strukturänderungen in den verwendeten Metallen, insbesondere den bevorzugten austenitischen Metallen, Faktoren im Zusammenhang mit dem Betrieb, z. B. Beaufschlagung von Hochtemperaturflammen- oder Verbrennungsgasen auf die Rohrwand und örtliches Verbrennen infolge vorhergehender Verkokung, Stoßbeanspruchungen auf Grund der Gegenwart von unerwünschten, beim Sieden oder Anfahren gebildeten Kondensaten, reißen oder platzen.

Wenn ein oder mehrere Reaktionsrohre während des Betriebes bei hoher Temperatur und niedrigem Druck platzen oder reißen, ist das Ergebnis ein Verbrennen des ausströmenden Gases in dem Verbrennungsraum um die Rohre. Dieses Verbrennen unter niedrigem Druck reicht im allgemeinen nicht aus, um eine merkliche Gefährdung oder gar nennenswerte Beschädigung der benachbarten Rohre hervorzurufen. Bei hohem Druck und hoher Temperatur wird jedoch die Häufigkeit des Platzens oder Reißens der Rohre vergrößert. Überdies nehmen Rohrbrüche bei hohem Druck viel eher die Form von heftigem Ausblasen an, welches den gesamten Ofen ernsthaft schädigen und eine Gefährdung für das Bedienungspersonal darstellen kann. Ferner enthalten unter hohem Druck die Reaktionsrohre selbst mehr Gas und die Anlage sowohl am Eingangs- wie am Ausgangsende der Reaktionsrohre enthält große Volumina von unter Druck stehendem Fluida, welche für das Ausströmen bei einem Rohrbruch bereit sind.

Angesichts dieser und anderer das Arbeiten unter hohem Druck und bei hoher Temperatur begleitenden Gefahren hat die Technik es bisher vermieden, solche Reaktionen in Röhrenöfen auszuführen, wenn nicht Temperatur oder Druck bzw. beide verhältnismäßig niedrig gehalten wurden. Zum Beispiel sind Hochdruckschlangen oder Reihen von Rohren erfolgreich zum Raffinieren von Erdöl verwendet worden, wobei Rohrtemperaturen gewöhnlich unterhalb etwa  $650^{\circ}$  gehalten werden. Unter solchen Bedingungen gewährt die Bruchbeanspruchung des Metalls eine brauchbare Lebensdauer der Vorrichtung. Indessen treten auch hier immer noch Brüche ein, und ein Gefahrenherd ist immer, trotz der Stärke des verwendeten Metalls, vorhanden. Im Gegensatz zur Erdölraffinierung werden Rohrtemperaturen von etwa  $815$  bis  $1000^{\circ}$  gewöhnlich bei dem katalytischen Spalten von Erdgas und anderen strömenden Kohlenwasserstoffen für die Wasserstoffgewinnung gebraucht. Einige Reaktionen werden wirksam bei Rohrtemperaturen von  $1100^{\circ}$  ausgeführt, für welche Temperaturen praktisch keine Bruchbeanspruchungsangabe verfügbar ist, um eine Grundlage für den Entwurf eines sicheren und zufriedenstellenden Druckapparates zu bilden. Als Ergebnis hat sich die Technik entschlossen, daß infolge der großen möglichen Gefahr von Rohrbrüchen und den sich daraus ergebenden Gefährdungen nennenswert über den atmosphärischen liegende Drücke als unpraktisch und gefährlich zur Durchführung von Hochtemperaturreaktionen in Röhrenöfen vermieden werden sollen. Dieses Anerkennung einer möglichen Gefahr hat in Abwesenheit jeglicher Lösung des Problems die Entwicklung der Technik auf dem Gebiet der Hochdruckhochtemperaturreaktionen strömender Reaktionsteilnehmer in dem bevorzugten Röhrenreaktionsöfen in wirkungsvoller Weise verzögert.

Tatsächlich bestehen aber viele Vorteile eines Hochdruckhochtemperatursystems, welches sehr verlockend sein würde, wenn ein solches System in wirksamer Weise ohne wesentliche Gefahr betrieben

werden könnte. Beispiel erfordern viele Reaktionen die Verwendung von unter Druck stehendem Synthesegas als Reaktionsteilnehmer. Bei dem jetzigen Stand der Technik ist es notwendig, in Röhrenöfen zuerst das Synthesegas herzustellen und es anschließend auf den gewünschten Druck zu komprimieren. Bei der direkten Gewinnung von unter Druck stehendem Synthesegas aus Naturgas ist es im allgemeinen üblich, das Gas mit Sauerstoff bei einem Druck von  $1.4$  bis  $21 \text{ kg/cm}^2$  in einer im Innern isolierten Druckkammer in Reaktion zu bringen, um es zu einem unter Druck stehenden Synthesegas umzuwandeln. Dieses Verfahren erfordert hohe Anlagekosten für die Druckanlage und die Verwendung von kostspieligem Sauerstoff oder ein kostspieliges Sauerstoffherstellungsverfahren.

Würden die Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur gleichzeitig in einem Röhrenreaktionsöfen angewendet werden, könnten unter Druck stehende Synthesegase unmittelbar durch Inreaktionbringen von unter Druck stehenden Naturgas oder anderen strömenden Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf, Kohlendioxyd oder anderem sauerstoffhaltigem Gas hergestellt werden. Kostspielige Sauerstoffgewinnungsanlagen könnten vermieden werden. Da der strömende Kohlenwasserstoff in das Reaktionsrohr bei einem ausgewählten, wesentlich über dem atmosphärischen liegenden Druck eingeführt werden könnte, könnte die anschließende Komprimierung des erzeugten Gases erspart oder mindestens wesentlich verringert werden. Ferner könnten alle mit der Ausführung von Reaktionen bei erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen verbundenen Vorteile verwirklicht werden. Erheblich vergrößerte Wirkungen würden sich ergeben, da unter den Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit unter Beibehaltung der gleichen Heizfläche vergrößert wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Röhrenreaktionsöfen, in welchem strömende Reaktionsteilnehmer, insbesondere strömende Kohlenwasserstoffe, unter den Bedingungen hoher Temperatur und hohen Drucks mit vergrößerter Wirksamkeit und Sicherheit katalytisch oder nichtkatalytisch behandelt werden können. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein solcher Röhrenreaktionsöfen, in welchem mehr als ein strömender Reaktionsteilnehmer gleichzeitig aber getrennt behandelt werden kann.

Im allgemeinen stellt die Erfindung einen Röhrenreaktionsöfen für die Behandlung von unter Druck stehenden strömenden Reaktionsteilnehmern dar, welcher aus der Vereinigung von einer Heizkammer von mindestens einem länglichen metallischen, in der Heizkammer angeordneten Reaktionsrohr, von mindestens einem äußeren metallischen, wenigstens um den wesentlichen Teil jedes Reaktionsrohres in dem Gebiet der größten Beanspruchung innerhalb der Heizkammer angeordneten Rohr, wobei dieses äußere Rohr strömungsdicht gegen das Reaktionsrohr und die Heizkammer ausgebildet

ist, von Einlaßmitteln zum Entfernen von unter Druck stehenden strömenden Reaktionsteilnehmern zu jedem Reaktionsrohr und von Auslaßmitteln zum Entfernen der unter Druck stehenden Reaktionsprodukte aus jedem Reaktionsrohr besteht. Ebenfalls eingeschlossen in die Erfindung ist ein Verfahren für die Behandlung von strömenden Reaktionsteilnehmern unter Bedingungen hoher Temperatur und hohen Drucks, welches darin besteht, strömende Reaktionsteilnehmer durch eine Reaktionszone bei einem im wesentlichen oberhalb des atmosphärischen liegenden Drucks zu schicken, ein im wesentlichen inertes Gas in eine um die Reaktionszone in strömungsdichter Ausbildung angeordnete Einschließungszone einzuführen und die Reaktionszone auf eine vorbestimmte Temperatur durch außerhalb der Einschließungszone strömungsdicht angeordnete Heizmittel zu erhitzen. Vorzugsweise wird das im wesentlichen inerte Gas auf einem Druck erheblich über dem atmosphärischen, aber unter dem Druck der strömenden Reaktionsteilnehmer in der Reaktionszone gehalten.

Der Ofen nach der Erfindung kann ein einziges Reaktionsrohr innerhalb jedes äußeren Rohres oder eine Vielzahl von konzentrisch oder voneinander und der Wand des äußeren Rohres getrennt angeordneten Reaktionsrohren enthalten. Vorzugsweise gehen beide, die äußeren Rohre und die inneren Reaktionsrohre, vollständig durch die Heizkammer. Jedoch liegt es auch im Bereich der Erfindung, daß beide, sowohl das äußere Rohr wie das innere Reaktionsrohr bzw. -rohre, vollständig innerhalb der Heizkammer enthalten sind. Weiter wird vorgezogen, daß das äußere Rohr und das Reaktionsrohr bzw. -rohre von gleicher Ausdehnung innerhalb der Heizkammer sind, gleichgültig ob eins oder beide sich durch ein oder beide Enden der Heizkammer erstrecken. Jedoch ist es ebenfalls im Bereich der Erfindung, daß das äußere Rohr nur um einen ausgewählten Teil des Reaktionsrohres bzw. -rohre in dem Gebiet der größten Beanspruchung innerhalb der Heizkammer angeordnet sein sollte, wo ein Rohrbruch am wahrscheinlichsten unter den Bedingungen hoher Temperatur und hohen Drucks auftreten kann. Manche Metalle werden z. B. durch langsame Bildung der Sigma-phase geschwächt. Es wurde gefunden, daß Sigma-bildung in den Reaktionsrohren von Röhrenöfen nicht nur auf das Gebiet beschränkt ist, wo die Rohre den zur Sigmabildung führenden Temperaturen unterworfen sind. Im Gegenteil wurde die Signaphase auch in anderen Teilen der Reaktionsrohre angetroffen, welche normalerweise auf erheblich niedrigeren Temperaturen gehalten werden, möglicherweise weil diese Rohrteile zeitweilig, aber wiederholt abnormen Temperaturen infolge Unregelmäßigkeiten im Betrieb ausgesetzt waren. Infolgedessen kann es gemäß der Erfindung erwünscht sein, nur diese Teile der Reaktionsrohre zu schützen, welche am häufigsten solchen Unregelmäßigkeiten unterworfen werden. Daher wird es mit Bezugnahme auf die Ausführungsformen der Erfindung verständlich sein, daß ein einem Bruch

zugängliches Reaktionsrohr oder ein Teil davon von einem äußeren Rohr umgeben ist, welches strömungsdicht gegen die Heizkammer ausgebildet ist.

Ein oder beide Enden des äußeren Rohres können in Verbindung mit der Atmosphäre außerhalb des Ofens sein. Gleichfalls können ein oder beide Enden des äußeren Rohres außerhalb des Ofens zu Bruch gehende Mittel, wie Ausblasstöpsel oder verhältnismäßig schwache Teile, enthalten, welche reißen oder herabgedrückt werden und übermäßigen inneren Druck infolge Bruches eines Reaktionsrohres in die Atmosphäre entweder an der gesicherten Stelle oder durch eine Ausblasleitung austreten lassen. Gemäß einer bevorzugten Form der Erfindung steht das Innere des Außenrohres in Verbindung mit einem ersten Ventil, um das Fließen der strömenden Reaktionsteilnehmer in die Reaktionsrohre selektiv zu unterbrechen oder in anderer Weise zu steuern, und es steht in Verbindung mit einem zweiten Ventil, um den Rückfluß der unter Druck stehenden Reaktionsgase in das gebrochene Reaktionsrohr zu verhindern oder in anderer Weise zu steuern. Wenn daher ein Rohrbruch auftritt, kann das gebrochene Rohr automatisch und vollständig, einzeln oder in Verbindung mit anderen Rohren, von dem übrigen Teil der Anlage isoliert werden. Statt dessen kann eine geeignete Ventileinrichtung gebraucht werden, um entweichende Gase in die Atmosphäre ausströmen zu lassen, oder nur das Fließen der strömenden Kohlenwasserstoffe zum Reaktionsrohr zu steuern, während das weitere Fließen des Wasserdampfes oder eines anderen verwendeten inerten Gases erlaubt wird. Auf diesem Wege kann die dämpfende Wirkung des inerten Gases wirksam als ein zusätzliches Sicherungsmittel benutzt werden.

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das äußere Rohr mit Mitteln für die Einführung eines Gases in das äußere Rohr verbunden, welches nicht brennbar ist und Verbrennung in Mischung mit den Reaktionsteilnehmern nicht unterstützt. Es sind auch Mittel vorgesehen, um das Gas innerhalb des Rohres auf einem gewünschten Druck zu halten. Die Anwesenheit eines solchen Gases innerhalb des äußeren Rohres ist sehr vorteilhaft, da, wenn das Gas im wesentlichen inert ist, es die aus einem gebrochenen Reaktionsrohr ausströmenden Reaktionsteilnehmer unschädlich macht, welche oft verbrennlich oder explosiv sind. Zusätzlich kann, wenn das Gas im äußeren Rohr auf einem zwischen dem atmosphärischen und dem Druck im Reaktionsrohr liegenden Druck gehalten wird, viel von der Belastung von dem Reaktionsrohr entfernt werden. Die Anwesenheit eines im wesentlichen inerten Gases in dem äußeren Rohr verhindert auch oder mindestens verringert in großem Umfang Carbonierung, Sulfidierung oder Sulfatierung der Außenwand der Reaktionsrohre oder die Bildung von Nitriden und Oxydationszunder auf den äußeren Wänden der Rohre. Alle diese Faktoren verringern bekanntlich den Bruchbeanspruchungswert dünnwandiger

Reaktionsrohre erhalten und ihre Beseitigung oder Verminderung verlängert die Lebensdauer der Reaktionsrohre beträchtlich. Dies trifft insbesondere unter Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur zu, wo der begrenzte Arbeitsbereich unter solchen Bedingungen soweit wie möglich die Vermeidung jeder Bedingung erfordert, welche die Gleichmäßigkeit der Reaktion stören könnte. Beispiele von in dem äußeren Rohr verwendbaren Gasen sind Wasserdampf, Kohlendioxyd, Abgase mit niedrigem Sauerstoffgehalt, Stickstoff und Argon.

Die inneren und äußeren Rohre können in ihren Lagen zueinander außerhalb der Heizzone durch Befestigen ihrer Enden an geeignete Tragglieder gestützt und gehalten werden. Das Reaktionsrohr kann auch durch zwischen den inneren und äußeren Rohren angeordnete und damit in Verbindung stehende Rippen getragen werden. In gleicher Weise können die Reaktionsrohre selbst mit inneren Verstärkungsteilen gebaut werden, welche der Länge nach in ihnen angeordnet und an den Innenseiten der Rohre befestigt sind.

Während Wärme dem Innern des Ofens durch ein beliebiges geeignetes und bekanntes Mittel zugeführt werden kann, wird die Verwendung von räumlich getrennten Gasbrennern gemäß US Reissue 21 521 bevorzugt, da diese besondere Art Erhitzungsmittel eine Heizkammer oder -zone vorsieht, in welcher eine zwangsläufige Kontrolle ausgeführt werden kann.

Nach der allgemeinen Beschreibung der Erfindung wird noch eine mehr ins einzelne gehende Beschreibung verschiedener besonderer Ausführungsformen zur Erläuterung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen gegeben, worin gleiche Bezugszeichen sich stets auf die gleichen Teile beziehen. Es stellt dar

Fig. 1 bevorzugte Ausführungsform eines Röhrenspaltofens gemäß der Erfindung, teils im Schnitt, teils im seitlichen Aufriß.

Fig. 2, 3, 4 und 5 schematische Ansichten zusätzlicher Ausführungsformen von Rohren, welche gemäß der Erfindung gebraucht werden können.

Fig. 6, 7 und 8 Schnittansichten von weiteren Ausführungsformen von gemäß der Erfindung verwendbaren Rohren.

Nach Fig. 1 einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein Ofen 10 aus feuerbeständigen Schamotteziegeln gebaut. Der Länge nach durch die Heizkammer des Ofens 10 gehen äußere Metallrohre 11, welche an einer Vielzahl federnder Tragmittel von der Art des Tragmittels 12 aufgehängt sind. Diese Tragmittel sind mit an der äußeren Oberfläche der Rohre 11 angebrachten Flanschen 13 verbunden. Strömungsdichte Verbindungen sind durch die obere Ofenwand durch Abdichtungsringe 14 und Asbestdichtungsringe 15 vorgesehen. Konzentrisch innerhalb jedes Außenrohres 11 ist ein Reaktionsrohr 16 aus einer Stahllegierung angeordnet. Das Reaktionsrohr 16 wird mittels einer Verschweißung 17 getragen, welche die Rohre 11 und 16 in strömungsdichter Beziehung oberhalb des Ofengewölbes 18 verbindet. Das obere

Ende jedes Reaktionsrohres 16 ist mittels einer Dichtungsscheibe verschlossen. Die unteren Enden der äußeren Rohre 11 und Reaktionsrohre 16 sind mittels einer genuteten Platte 20 und Bolzen 21 abgedichtet und in Lage gehalten. Der zwischen dem äußeren Rohr 11 und dem inneren Reaktionsrohr 16 gebildete Ringraum 22 steht mit einem Ausströmrrohr 23 durch eine biegsame Metallleitung 24 in Verbindung. Ausströmrrohr 23 wird durch ein Stützteil 25 getragen und ist in Verbindung mit beiden Reihen der äußeren Rohre 11. Im oberen Ende des Ausströmrrohres 23 findet sich ein einstellbares Druckentlastungsventil 26. Eine Leitung 27 verbindet das Ausströmrrohr 23 mit einer Steuereinrichtung 28, deren Wirkung noch später beschrieben wird.

Einlaßleitungen 29 führen die strömenden Reaktionsteilnehmer in die oberen Teile der Reaktionsrohre 16. Ein druckbetätigtes Absperrventil 30 ist in jeder Einlaßleitung 29 angeordnet und in Verbindung mit der Steuereinrichtung 28 durch Leitung 31. Die unteren Enden der Reaktionsrohre 16, welche unten aus dem Ofenherd 32 herausragen, stehen in Verbindung mit Verteilern 33 durch Leitungen 34. In jeder der Leitungen 34 ist ein druckbetätigtes Absperrventil 35, welches auch in Verbindung mit der Steuereinrichtung 28 durch Leitungen 36 und 31 steht. Das untere Ende jedes der Außenrohre 11 ist mit einer Ausdehnungsverbindung 37 ausgerüstet. Die Enden der Außenrohre 11 und Reaktionsrohre 16, welche sich unterhalb des Ofenherdes 32 erstrecken, sind in Isoliermäntel 38 eingehüllt. Leitungen 39 führen zu dem Ringraum 22 zwischen den Außenrohren 11 und Reaktionsrohren 16 und werden für die Einführung eines nicht brennbaren und die Verbrennung nicht unterstützenden Gases in den Ringraum benützt. Die Leitungen 39 können auch benutzt werden, um den Ringraum 22 gewünschtenfalls zu reinigen.

Ventil 30 kann eingerichtet sein, um nur einen strömenden brennbaren Reaktionsteilnehmer zu steuern, während es das weitere Fließen eines inertten oder dämpfenden Fluidums, z. B. Wasserdampf, erlaubt. In gleicher Weise kann Ventil 35 zur vollständigen Absperrung dienen, oder es kann eingerichtet sein, um das schadhafte Rohr vom abwärts strömenden Druckgas abzuschneiden und die Aufwärtsströmung besitzenden Teile der Druckanlage mit der Atmosphäre zu verbinden. Ventile 30 und 35 können wie gezeigt oder an ausgewählten Stellen in der Druckablage angeordnet sein, um, wie oben beschrieben, zu wirken. Steuereinrichtung 28 kann eine elektrische oder mechanische Einrichtung sein, von welchen zahlreiche Arten zur Verfügung stehen. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Funktionen kann sie verwendet werden, um den Haupteinsatz und die Hauptleistung der ganzen Einheit zu steuern, um Ausströmleitungen zu öffnen und druckerzeugende Einrichtungen wie Pumpen oder Kompressoren zu steuern.

Beim Betrieb wird der Ofen 10 zuerst durch geeignete, nicht gezeigte Mittel erhitzt und die Reaktionsrohre 16 werden auf die gewünschte Tempe-

ratur gebracht. Der Ofen erhitzt die äußeren Wände der Außenrohre 11, welche einerseits die Reaktionsrohre 16 durch Strahlung erhitzen. Der Ringraum 22 wird mit Dampf oder einem anderen, nicht brennbaren oder die Verbrennung auch in Mischung mit den Reaktionsteilnehmern nicht unterstützenden Gas gefüllt. Unter Druck stehende strömende Reaktionsteilnehmer, z.B. ein strömender Kohlenwasserstoff und Wasserdampf, werden nun durch Einlaßleitungen 29 den Reaktionsrohren zugeführt und die erzeugten Reaktionsgase durch Auslaßleitungen 34 zu den Verteilern 33 abgezogen. Wenn ein Bruch in den Reaktionsrohren 16 auftritt, vergrößert sich plötzlich der Druck im Ringraum 22 zwischen Reaktionsrohr 16 und Außenrohr 11. Diese Druckerhöhung wird auf Ausströmrohr 23 durch die biegsame Metalleitung 24 übertragen. Die auf einen bestimmten Druck eingestellte Steuereinrichtung 28 betätigt in der Einlaßleitung 29 und Auslaßleitung 34 angeordnete Ventile 30 und 35, worauf die Einlaßleitung 29 und die Auslaßleitung 34 mit oder ohne Abblasen geschlossen werden, und das gebrochene Reaktionsrohr ist von dem übrigen Teil der Anlage isoliert. Das einstellbare Ventil 26 ist eingestellt, um übermäßige Drücke abzublasen, bevor das Außenrohr 11 beschädigt wird. Gewünschtenfalls kann das in den Ringraum 22 eingeführte Gas auf einem beliebigen geeigneten Druck gehalten werden, um einen Teil der Belastung von dem unter Druck stehenden Reaktionsrohr 16 aufzunehmen.

In Fig. 2 ist ein Reaktionsrohr 50 konzentrisch innerhalb eines längeren Außenrohres 51 angeordnet. Sowohl Reaktionsrohr 50 wie Außenrohr 51 sind in einer Heizkammer 52 durch Mittel gleich den bei Fig. 1 beschriebenen aufgehängt. Reaktionsrohr 50, Außenrohr 51 und Heizkammer 52 sind alle strömungsdicht gegeneinander abgeschlossen. Strömende Reaktionsteilnehmer werden oben in das Reaktionsrohr 50 durch Einlaßleitung 53 eingeführt und die Reaktionsprodukte werden unten vom Reaktionsrohr 50 durch Auslaßleitung 54 abgezogen. Leitungen 55 und 56 sind in Verbindung mit dem Ringraum 57 zwischen dem Reaktionsrohr 50 und Außenrohr 51. Ein im wesentlichen inertes Gas kann in den Ringraum 57 entweder durch Leitung 55 oder 56 eingeführt und auf jedem gewünschten Druck gehalten werden. Ringraum 57 kann auch durch Durchschicken eines inertes Gases in eine der Leitungen 55 und 56 hinein und aus der anderen heraus gereinigt werden. Eine Ausströmleitung 58 mit einem Druckentlastungsventil 59 führt von dem Ringraum 57 zur Atmosphäre. Statt dessen kann Ausströmleitung 58 in Verbindung mit einer wie bei Fig. 1 beschriebenen Steuereinrichtung stehen.

Nach Fig. 3 geht ein Reaktionsrohr 60 völlig durch eine Erhitzungskammer 61. Ein äußeres Rohr 62 ist konzentrisch um einen Teil des Reaktionsrohres 60 angeordnet und erstreckt sich auch durch die obere Wand der Heizkammer 61. Reaktionsrohr 60, Heizkammer 61 und Außenrohr 62 sind alle strömungsdicht voneinander abge-

schlossen. Strömende Reaktionsteilnehmer werden oben in das Reaktionsrohr 60 durch Einlaßleitung 63 zugeführt und die Reaktionsprodukte unten vom Reaktionsrohr 60 durch Auslaßleitung 64 abgezogen. Leitungen 65 und 66 stehen in Verbindung mit dem Ringraum 67 zwischen Reaktionsrohr 60 und Außenrohr 62. Ein im wesentlichen inertes Gas kann in den Ringraum 67 entweder durch Leitung 65 oder 66 eingeführt und auf jedem gewünschten Druck gehalten werden. Ringraum 67 kann auch durch Durchschicken eines inertes Gases in eine der Leitungen 65 oder 66 hinein und aus der anderen heraus gereinigt werden. Eine Ausströmleitung 68 mit einem Druckentlastungsventil 69 führt von dem Ringraum 67 zur Atmosphäre. Statt dessen kann die Ausströmleitung 68 auch in Verbindung mit einer wie bei Fig. 1 beschriebenen Steuereinrichtung stehen.

Nach Fig. 4 ist ein einzelnes Reaktionsrohr 70 konzentrisch innerhalb eines kürzeren äußeren Metallrohres 71 angeordnet. Die Rohre 70 und 71 gehen beide vollständig durch eine Heizkammer 72. Das geschlossene Ende des Reaktionsrohres 70 erstreckt sich eine kurze Strecke über das Ende des Außenrohres 71 hinaus und beide sind strömungsdicht miteinander verbunden. Der Ringraum 73 zwischen den Rohren 70 und 71 ist am oberen Ende des Außenrohres 71 durch eine zerbrechliche Scheibe 74 verschlossen, welche bei einem vorbestimmten Druck innerhalb des Ringraumes 73 zerbrochen wird. Unter der Heizkammer 72 ist ein ringförmiges gewelltes Glied 75 am unteren Ende des äußeren Rohres 71 und an der äußeren Oberfläche des Reaktionsrohres 70 in dichter Verbindung angebracht. Der gewellte Teil 75 läßt gewisse Unterschiede in der Ausdehnung zwischen dem Reaktionsrohr 70 und dem Außenrohr 71 zu. Leitungen 76 und 77 sind mit dem Ringraum 73 zwischen Reaktionsrohr 70 und Außenrohr 71 in Verbindung. Ein im wesentlichen inertes Gas kann in den Ringraum 73 durch eine der Leitungen 76 und 77 eingeführt und auf einem gewünschten Druck gehalten werden. Der Ringraum 73 kann auch durch Durchschicken eines inertes Gases in den Raum durch eine der Leitungen 76 und 77 hinein und durch die andere heraus gereinigt werden.

Unter Druck stehende strömende Reaktionsteilnehmer werden dem oberen Ende des Reaktionsrohres 70 durch Einlaßleitung 78 zugeführt. Die strömenden Reaktionsteilnehmer gehen durch Rohr 70 und reagieren in dem von der Heizkammer 72 umgebenen Bereich. Die erzeugten Gase werden vom Boden des Reaktionsrohres durch eine Auslaßleitung 79 abgeführt. Wenn das Reaktionsrohr 70 bricht, strömen die Gase von dem Reaktionsrohr 70 in den Ringraum 73 zwischen Reaktionsrohr 70 und Außenrohr 71. Bei einem vorbestimmten Druck reißt die Scheibe 74 und die Gase entweichen in die Atmosphäre oder durch eine besonders vorgesehene nicht gezeigte Ableitung.

In Fig. 5 ist eine Abänderung des in Fig. 1 gezeigten Rohres dargestellt. Bei der Vorrichtung der Fig. 5 sind ein Reaktionsrohr 80, ein Reaktions-

rohr 81 und ein Außenrohr 82 konzentrisch angeordnet und gehen vollständig durch eine Heizkammer 83. Die drei Rohre sind miteinander strömungsdicht oberhalb der Heizkammer 83 verbunden. Unter der Heizkammer 83 ist Außenrohr 82 mit dem äußeren Reaktionsrohr 81 strömungsdicht durch ein ringförmiges gewelltes Glied 84 und das äußere Reaktionsrohr 81 seinerseits mit dem inneren Reaktionsrohr 80 strömungsdicht durch ein ringförmiges gewelltes Glied 85 verbunden.

Unter Druck stehende strömende Reaktionsteilnehmer werden in das innere Reaktionsrohr 80 durch Speiseleitung 86 eingeführt. Ein Druckabsperrentil 87 ist in Speiseleitung 86 angeordnet. Die gleichen oder verschiedene unter Druck stehende strömende Reaktionsteilnehmer werden in das äußere Reaktionsrohr durch Speiseleitung 88 eingeführt, in welcher ein Druckabsperrentil 89 angeordnet ist. Eine Ableitung 90 führt aus dem Ringraum 91 zwischen dem Außenrohr 82 und dem Reaktionsrohr 81 zu einer Steuereinrichtung 92. Einrichtung 92 und Ventil 89 stehen durch Leitung 93 in Verbindung. Leitungen 94 und 95 stehen in Verbindung mit dem Ringraum 91 zwischen dem äußeren Reaktionsrohr 81 und dem Außenrohr 82. Ein im wesentlichen inertes Gas kann in den Ringraum 91 entweder durch Leitung 94 oder 95 eingeführt werden. Ringraum 91 kann auch durch Durchschicken eines inertes Gases in den Ringraum durch eine der Leitungen 94 und 95 hinein und durch die andere heraus gereinigt werden. Unter der Heizkammer 83 führt eine Auslaßleitung 96 vom äußeren Reaktionsrohr 81 durch Ventile 97 und 98. Eine Auslaßleitung 99 führt von dem unteren Ende des inneren Reaktionsrohres 80 durch ein Ventil 100. Steuereinrichtung 92 steht in Verbindung mit Einlaßventilen 87 und 89 durch Leitungen 101 und 93. Steuereinrichtung 92 steht in Verbindung mit Auslaßventil 98 durch Leitung 102 und mit Auslaßventil 100 durch Leitungen 102 und 103. Ventil 97 in Leitung 96 steht auch in Verbindung mit Steuereinrichtung 92 durch Leitung 104.

Wenn während des Betriebes der in Fig. 5 gezeigten Vorrichtung das äußere Reaktionsrohr 81 platzt, entsteht innerer Druck in dem Ringraum 91 zwischen Außenrohr 82 und äußerem Reaktionsrohr 81. Bei einem vorbestimmten Druck wird Steuereinrichtung 92 betätigt und unter Druck stehendes Gas kann aus dem Ringraum 91 in Leitungen 93, 101, 102 und 103 fließen, um die Einlaßventile 89 und 87 bzw. Auslaßventile 98 und 100 zu schließen. Wenn andererseits Reaktionsrohr 80 platzt, wird der Druck in Reaktionsrohr 81 entweder steigen oder fallen in Abhängigkeit von den relativen, in den Rohren 80 und 81 aufrechterhaltenen Drücken. Bei einem vorbestimmten Druck in Rohr 81 betätigt Ventil 97 in Auslaßleitung 96 die Steuereinrichtung 92, und unter Druck stehendes Gas kann aus Rohr 81 durch Leitung 104, Steuereinrichtung 92 und Leitungen 93, 101, 102 und 103 strömen, um Einlaßventile 87 und 89 und Auslaßventile 98 und 100, wie oben beschrieben, zu schließen. Infolgedessen verhindert, welches auch immer

der Reaktionsrohr platzt, die konzentrische Anordnung der Reaktionsrohre, daß brennbare und bzw. oder explosive Gase in das Ofeninnere austreten. Wie bei den anderen Rohreinheiten erläutert, kann ein im wesentlichen inertes Gas, wie Stickstoff, Kohlendioxyd oder Wasserdampf, in den Ringraum 91 eingeführt und auf einem beliebigen gewünschten Druck gehalten werden.

In Fig. 6 ist eine Abänderung der Rohreinheit gemäß der Erfindung gezeigt, wobei drei Reaktionsrohre 110 der Länge nach in einem Außenrohr 111 getrennt voneinander und von der Innenwand des Außenrohres angeordnet sind. Die Reaktionsrohre 110 werden durch Strahlung von dem Außenrohr 111 erhitzt, welches seinerseits durch einen Ofen, wie bei Fig. 1 beschrieben, erhitzt wird.

Nach Fig. 7 ist ein einzelnes Reaktionsrohr 120 innerhalb eines Außenrohres 121 konzentrisch angeordnet. Zusätzlich zu beliebigen, an jedem Ende des Rohres verwendeten Stützmitteln sind Rippen 122 der Länge nach zwischen der äußeren Oberfläche des Rohres 120 und der inneren Oberfläche des Rohres 121 angeordnet. Diese Rippen verringern Verzerrung des Reaktionsrohres 120 bei der Benutzung und dienen daher zur Verringerung der in der Zusammenstellung vorhandenen Spannungen. Die Rippen 122 können unabhängige, an der Außenseite des Rohres 120 oder der Innenseite des Außenrohres 121 oder an beiden befestigte Teile sein. Statt dessen kann Rohr 120 oder Rohr 121 auch mit senkrechten Rippen als ein zusammenhängender Teil gegossen oder die ganze Struktur von Rohr 120, Rohr 121 und Rippen 122 kann als ein Stück gegossen werden.

In Fig. 8 ist ein Reaktionsrohr 130 konzentrisch innerhalb eines Außenrohres 131 angeordnet. Rippen 132 sind zwischen den Rohren 130 und 131 angebracht. Das Reaktionsrohr 130 ist durch ein kreuzartiges Glied 133 in Abteilungen unterteilt, wobei jedes Ende des Kreuzes an der inneren Wand des Rohres 130 befestigt ist. Das innere Rohr kann durch Gießen als ein einziges Stück oder gewünschtenfalls in beliebiger Weise aus getrennten Segmenten hergestellt sein. Glied 133 dient zur Verstärkung des Reaktionsrohres 130 und zur Vergrößerung der wärmeübertragenden Fläche. Es können Teile verwendet werden, welche das Reaktionsrohr in eine beliebige Anzahl von Abteilungen aufteilen, soweit wie kein schädlicher Widerstand für die Gasströmung sich daraus ergibt. Wie bei dem in Fig. 7 gezeigten Rohr kann der in Fig. 8 gezeigte Aufbau als eine zusammenhängende Einheit gegossen sein.

Es ist daher ersichtlich, daß ein Röhrenofen nach der Erfindung die Behandlung von strömenden Reaktionsteilnehmern, z. B. Kohlenwasserstoffen, bei hoher Temperatur und hohem Druck mit vergrößerter Sicherheit möglich macht. Indessen sollte die Anordnung von einem oder mehreren Reaktionsrohren innerhalb eines Außenrohres gemäß der Erfindung nicht als vorteilhaft nur im Hinblick als eine Sicherheitsmaßnahme betrachtet werden. Bei dem Röhrenreaktionsofen gemäß der Erfindung

wird die Lebensdauer der Reaktionsrohre beträchtlich verlängert, da das Ende der Reaktionsrohre durch Strahlung von den äußeren Rohren wesentlich gleichmäßiger als bei den bekannten Vorrichtungen ist, bei welchen die Reaktionsrohre unmittelbar erhitzt werden. Selbst wenn die dem Außenrohr zugeführte Wärme etwas unregelmäßig ist, dient dieses Rohr als Ausgleich bei der Wärmeübertragung und die von außen auf das Außenrohr einwirkenden Unregelmäßigkeiten werden verteilt, um einen glatten Fluß strahlender Wärme auf die Reaktionsrohre hervorzurufen. Wenn bei hohem Druck und hoher Temperatur gearbeitet wird, ist eine gleichmäßige Rohrtemperatur sehr erwünscht, da der Sicherheitsbereich zwischen Bruchbeanspruchungswerten bei einer gegebenen Betriebstemperatur oft klein ist. Ferner wirkt das Außenrohr als Puffer und schützt die Druckreaktionsrohre vor Beschädigung, welche sich gewöhnlich aus Unregelmäßigkeiten des Heizens und der Flammenbeaufschlagung ergeben, welche wesentlich zum Hervorrufen von Rohrbrüchen bei in üblicher Weise verwendeten Röhrenöfen beitragen. Zusätzlich schützt das Außenrohr die Nachbarrohre vor dem Auftreffen der Flüssigkeitsstrahlen und der Flammenbeaufschlagung, welche sich bisher aus dem Bruch eines benachbarten Rohres ergeben haben und welche schnell zum Bruch benachbarter Rohre unter den Bedingungen hoher Temperatur und hohem Druck führen.

Wenn die Verbrennungsgase Schwefel enthalten, schützt das äußere Rohr die Reaktionsrohre vor Schwefelkorrosion. Wenn, wie es vorgezogen wird, das Außenrohr ein inertes Gas enthält, wird die Bildung von oxydischem Zunder auf dem Reaktionsrohr beseitigt oder wenigstens auf ein Mindestmaß verringert.

Ein zusätzlicher Vorteil, abgesehen von der Vorrichtung selbst und der Vermeidung von Explosionsgefahr, liegt in dem Umstand, daß Behelligung und Gefahr für das Bedienungspersonal durch Verschlechterung der Atmosphäre durch Gase mit niedrigem Sauerstoffgehalt oder Kohlenmonoxyd enthaltende Gase völlig beseitigt werden kann.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Rohre können aus dem ausgesuchten, gegenwärtig verwendeten Material hergestellt werden, mit welchem die längste Verwendbarkeit im Betrieb gemäß der gegenwärtigen Kenntnis der Technik erhalten werden kann. Die Reaktionsrohre der Röhrenöfen sind im allgemeinen aus einem austenitischen Stahl gemacht worden. Metalltype 310 wird in großem Umfang benutzt und einige gegossene Stahlrohre sind verwendet worden. Mit etwa 1% Columbium stabilisiertes Metall 310 ist ein bevorzugtes Metall für die Herstellung der Rohre gemäß der Erfindung. Der Zusatz von etwa 3 bis 6% Wolfram gibt vergrößerte Stärke.

Während die meisten Röhrenöfen senkrecht angeordnete Reaktionsrohre verwenden und die Erfindung im besonderen an Ausführungsformen erläutert wurde, in welchen die Reaktionsrohre und Außenrohre senkrecht angeordnet sind, ist die Er-

findung keineswegs auf senkrecht angeordnete Rohre beschränkt. Tatsächlich können, wie für den Fachmann offenbar ist, die Reaktionsrohre in der Heizkammer auch waagrecht oder diagonal angeordnet und in Reihen, U-Bogen oder Schlangen vorhanden sein.

Die gezeigten ringförmigen gewellten Teile und Ausdehnungsverbindungen werden vorzugsweise aus einem gegen Verzunderung widerstandsfähigen Metall in einer solchen Weise hergestellt, daß der Aufbau genügende Elastizität besitzt, um Ausdehnungsunterschiede zwischen den Rohren auszugleichen. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Verwendung ringförmiger gewellter Metallteile beschränkt. Obwohl solche gewellten Ausdehnungsverbindungen vorgezogen werden, können auch andere bekannte Verfahren des Ausgleichs für Ausdehnungsunterschiede verwendet werden.

Es liegt auch im Bereich der Erfindung, daß strömende Reaktionsteilnehmer den Reaktionsrohren mittels geeigneter Verteiler an Stelle von einzelnen Speiseleitungen, wie bei den Abbildungen gezeigt, zugeführt werden können.

Die Vorrichtung nach der Erfindung kann entweder für katalytische oder nichtkatalytische Reaktionen verwendet werden, oder, wenn eine Vielzahl von Reaktionsrohren, wie in Fig. 5 und 6 gezeigt, verwendet wird, können katalytische und nichtkatalytische Reaktionen tatsächlich gleichzeitig in den verschiedenen Rohren der gleichen Vorrichtung ausgeführt werden. Wenn ein Ofen nach der Erfindung für eine katalytische Reaktion gebraucht wird, kann der Katalysator in den Reaktionsrohren in jeder geeigneten bekannten Weise angebracht sein. Während Öfen nach der Erfindung in erster Linie für die Behandlung von strömenden Kohlenwasserstoffen und insbesondere für die Gewinnung von Wasserstoff, Synthesegas und Olefine enthaltendes Gas durch katalytische und nichtkatalytische Behandlung von strömenden Kohlenwasserstoffen verwendbar sind, besitzt die Erfindung allgemeine Brauchbarkeit für die Behandlung von strömenden Reaktionsteilnehmern.

Beispielsweise kann der Ofen nach der Erfindung mit Vorteil für Reaktionen wie Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Essigsäure, von Keten durch Spalten von Aceton und verschiedene Fischer-Tropsch-Synthesereaktionen benutzt werden.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Röhrenreaktionsöfen für die Behandlung von unter Druck stehenden strömenden Reaktionsteilnehmern, dadurch gekennzeichnet, daß er aus der Vereinigung nachstehender Merkmale besteht: aus einer Heizkammer, aus mindestens einem länglichen, in der Heizkammer angeordneten metallischen Reaktionsrohr, aus mindestens einem äußeren metallischen, um mindestens einen wesentlichen Teil des Reaktionsrohres im Gebiet der größten Beanspru-

chung innerhalb Heizkammer angeordneten Rohr, wobei dieses Außenrohr strömungsdicht gegen das Reaktionsrohr und die Heizkammer ausgebildet ist, aus Einlaßmitteln, um unter  
5 Druck stehende strömende Reaktionsteilnehmer zu jedem Reaktionsrohr zu liefern, und aus Auslaßmitteln, um unter Druck stehende Reaktionsprodukte aus jedem Reaktionsrohr zu entfernen.

2. Ofen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Leitung zum Einführen eines nicht brennbaren und die Verbrennung nicht unterstützenden Gases in das Außenrohr und eine Einrichtung, um dieses Gas unter  
10 Druck innerhalb des Außenrohres zu halten, besitzt.

3. Ofen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Außenrohr und das Reaktionsrohr völlig durch die Heizkammer hindurchgehen.

4. Ofen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ende des Außenrohres verschlossen und das andere Ende in Verbindung mit der Atmosphäre ist.

5. Ofen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ende des Außenrohres verschlossen ist, und das entgegengesetzte Ende ein Druckentlastungsmittel besitzt.

6. Ofen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ende des Außenrohres geschlossen und das Innere des Außenrohres in  
30 Verbindung mit einem ersten Ventil ist, um selektiv das Fließen der strömenden Reaktionsteilnehmer in das Reaktionsrohr zu unterbrechen, und daß es in Verbindung mit einem zweiten Ventil ist, um Rückwärtsfließen der Reaktions-  
35 produkte in das Reaktionsrohr zu verhindern, wobei das Außenrohr mit einer Leitung zur Einführung eines nicht brennbaren und die Verbrennung nicht unterstützenden Gases in das Außenrohr hinein und mit einer Einrichtung zur Aufrechterhaltung dieses Gases unter Druck  
40 innerhalb des Außenrohres verbunden ist.

7. Ofen nach einem beliebigen der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mehrzahl von Reaktionsrohren innerhalb eines jeden Außenrohres angeordnet ist.

8. Ofen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mehrzahl von Reaktionsrohren (80, 81) konzentrisch innerhalb eines jeden Außenrohres angeordnet ist.

9. Ofen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein einzelnes Reaktionsrohr konzentrisch innerhalb eines jeden Außenrohres angeordnet ist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



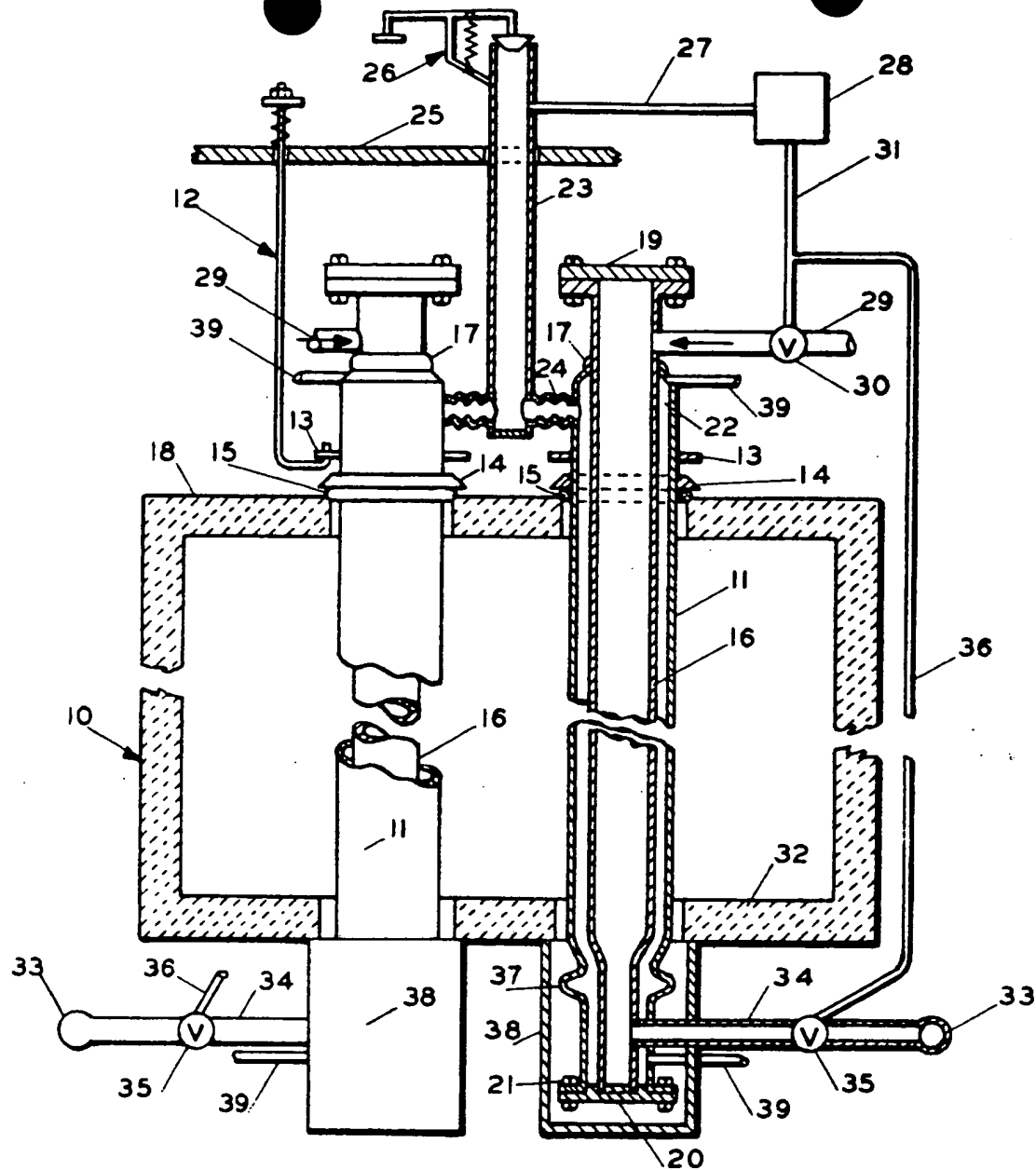


FIG. 1

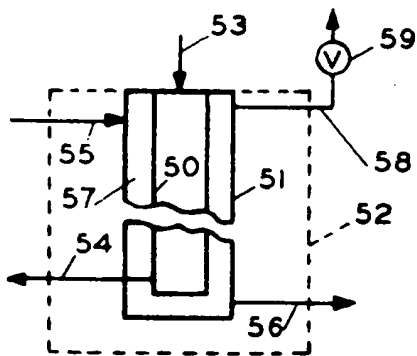


FIG. 2

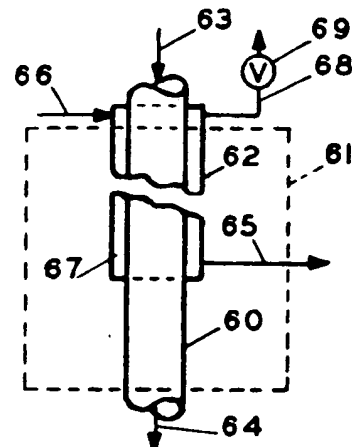


FIG. 3

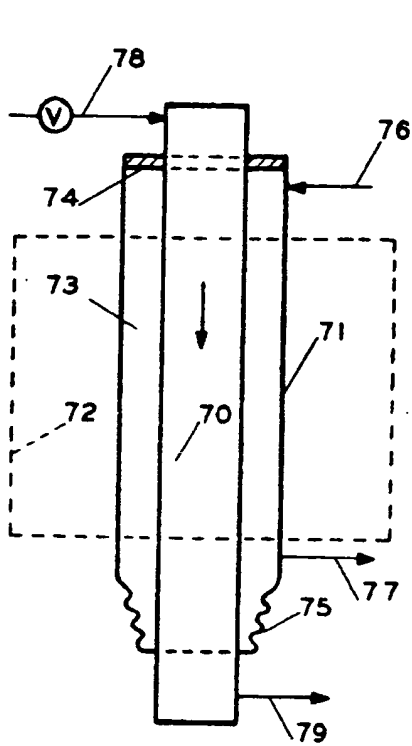


FIG. 4

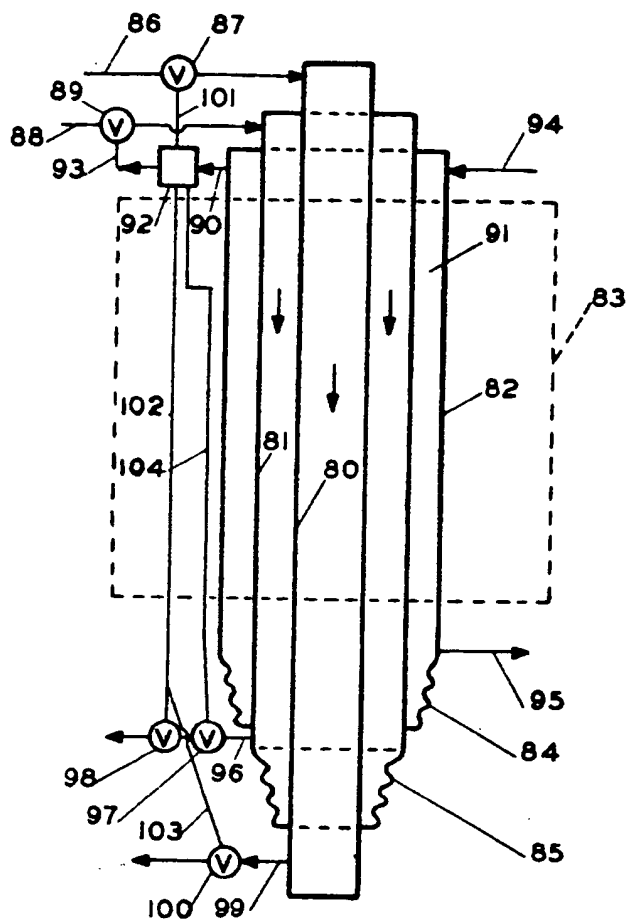


FIG. 5

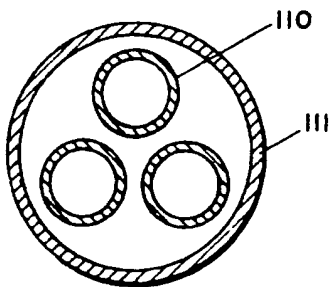


FIG. 6

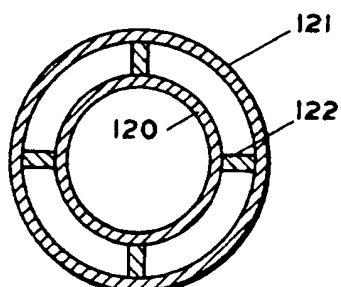


FIG. 7

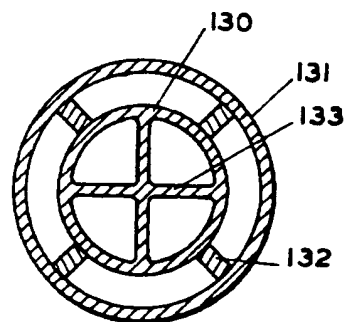


FIG. 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: small text

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**